Krystallform des Tetramethylbrasilins

von

Ad. Stengel.

Aus dem mineralogischen Museum der k. k. Universität in Wien.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1894.)

Die mir freundlichst von Herrn Dr. J. Herzig zur Untersuchung überlassenen Krystalle von Tetramethylbrasilin [1] $[C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4]$ bilden farblose, mitunter ins Gelbliche spielende, durchscheinende, dünne Platten (Fig. 1) mit gebogenen mattglänzenden Flächen, welche in der Mehrzahl der Fälle undeutliche Signale unter dem Goniometer lieferten. Frei ausgebildete einfache Krystalle fanden sich unter dem vorliegenden Materiale nur selten; die meisten Tafeln und Platten scheinen aus mehreren Individuen zusammengesetzt zu sein, ohne dass unter dem Mikroskope die Art und Weise der Verwachsung und Aneinanderreihung näher bestimmt werden konnte.

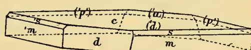


Fig. 1.

Die krystallographische Untersuchung ergab:

Krystallsystem: monosymmetrisch;

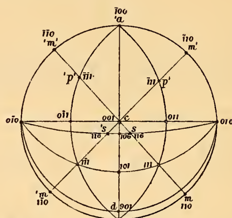
Axenverhältniss: $a:b:c = 0\cdot9392:1:0\cdot9782$.

$\eta = 90° \; 23^1/_2{}'$.

Die beobachteten Formen sind: $'a\,\bar{1}00$, $c\{001\}$ vorherrschend, $d\{901\}$, $m\{110\}$, $p'\{\bar{1}11\}$ und $s\,116$ (Fig. 2). Alle untersuchten Individuen zeigen nur das hintere Orthopinakoid, hingegen auf der gegenüberliegenden Seite die Domenfläche

[1] Dargestellt von J. Herzig; diesbezügliche Arbeit vorgelegt der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien in der Sitzung vom 15. Februar 1894.

d{901} die auch den Krystall zwischen den beiden basischen Pinakoiden abschliesst (Fig. 3).


Fig. 2.

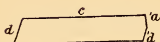


Fig. 3.
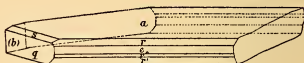


Fig. 4.

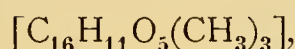
Die Ergebnisse der 143 Beobachtungen erscheinen im Nachfolgenden[1] neben den durch Rechnung gefundenenWerther zusammengestellt.

		Gemessen	Gerechnet
$c:m$;	001 : 110	89° 43′*	—
$c:m'$;	001 : $\bar{1}$10	90° 04′	90° 17′
$c:'a$;	001 : $\bar{1}$00	90° 06′	90° 23′
;	001 : 100	—	89° 36′
$c:d$;	001 : 901	83° 36′	83° 31½′
$'c:d$;	00$\bar{1}$: 901	96° 20′	96° 28½′
$c:p'$;	001 : $\bar{1}$11	55° cr.	55° 13′
;	001 : 111	—	54° 50′
;	001 : 101	—	45° 58′
$c:s$;	001 : 116	13° 23′*	—
;	001 : 106	—	9° 50′
$'a:m'$;	$\bar{1}$00 : $\bar{1}$10	43° 12′†	—
;	100 : 111	—	53° 08′
$m:m'$;	110 : $\bar{1}$10	93° 36′†	93° 36′
;	101 : 111	—	34° 02′
;	111 : 011	—	36° 32′

[1] Die der Rechnung zu Grunde gelegten Werthe sind mit *, die unter dem Mikroskope bestimmten mit † bezeichnet.

Im polarisirten Lichte unter dem Mikroskope zeigen die Krystalle auf 001 den excentrischen Austritt zweier Axen in der monoclinen Symmetrieebene, wobei jedoch nur die Hyperbeln sichtbar waren; der Axenwinkel ist ein grosser. Die Schwingungsrichtungen sind auf der Basisfläche senkrecht und parallel der Kante 100 : 001.

Ein Vergleich der Krystallform des Tetramethylbrasilins [$C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$] mit jener des Trimethylbrasilins



$$[C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3],$$

welche letztere Verbindung C. Schall und G. Dralle ursprünglich als Brasilintetramethyläther ($C_{16}H_{10}O(OCH_3)_4$] angesehen und krystallographisch bestimmt haben,[1] zeigt die Ähnlichkeit beider im Habitus, welche mehr durch das gemeinsame Auftreten einiger Flächen, Ähnlichkeit in der Ausbildung und den Zonen, als durch die analogen Winkelwerthe bedingt wird. Construirt man, wie dies in Fig. 4 geschehen, die in der angeführten Arbeit interpretirte Krystallform[2] des Trimethylbrasilins derart, dass die Normale auf die vorherrschende Fläche *a* {100} vertical, also entsprechend der *c*-Axe in Fig. 1 steht, und dass die Flächennormale auf 001 des Trimethylbrasilins mit dem positiven Aste der Klinodiagonalen beim Tetramethylbrasilin in gleicher Richtung verläuft, so treten die vorerwähnten Ähnlichkeiten klar hervor.

Beide Formen zeigen zwei vorherrschend ausgebildete Flächen, dort *a* {100} und hier *c* {001}, dann die Prismenflächen *q* {011} und *m* {110}, sowie die Pyramiden *s* 611 und *s* 116; weiters entspricht das Pinakoid des Trimethylbrasilins *c* {001} der Fläche *d* beim Tetramethylbrasilin, welche als Doma {901}, nicht aber als Pinakoid aufgefasst werden musste, nachdem das wahre Orthopinakoid *'a* mit $'ac = 90° \, 23^1/_2{}'$ thatsächlich vorkommt.

---

1 Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XXI, 1888, S. 3009. C. Schall und G. Dralle, »Studien über das Brasilin«. Über die Identität der als Brasilintetramethyläther bestimmten Substanz mit dem Trimethylbrasilin siehe J. Herzig in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. CII, Abth. II. b., S. 49, und C. Schall in den Berichten der Deutschen chem. Gesellschaft, 1894, S. 525.

2 L. c. S. 3010.

Diese von C. Schall's und G. Dralle's Arbeit abweichende Interpretation des Tetramethylbrasilins schien einerseits mit Rücksicht auf das Vorhandensein der Fläche $'a$, anderseits wegen den wesentlich verschiedenen Winkelwerthen geboten.

In nachstehender Tabelle erscheinen die Winkelwerthe der zu parallelisirenden Flächen zusammengestellt.

Schall und Dralle, Trimethylbrasilin		Herzig—Stengel Tetramethylbrasilin	
$a:c$,	$100:001 = 83° 56'$	$c:d$,	$001:901 = 83° 31^1/_2'$
$a:q$,	$100:011 = 86° 17^1/_8'$	$c:m$,	$001:110 = 89° 43'$
$q:'q$,	$011:01\bar{1} = 75° 37'$	$'m:'m'$,	$1\bar{1}0:\bar{1}\bar{1}0 = 93° 36'$
$a:s$,	$100:611 = 9° 54^1/_3'$	$c:s$,	$001:116 = 13° 23'$

Die hier zum Ausdruck kommenden Winkeldifferenzen beweisen zur Genüge, dass die zwei miteinander verglichenen Substanzen krystallographisch verschieden sind, obwohl eine Analogie im Aufbaue (Morphotrophie) nicht zu verkennen ist. Ebenso ist es leicht einzusehen, dass die mit den Differenzen in den Winkelwerthen verbundene Ungleichheit der Axenverhältnisse sich selbst dann nicht wesentlich ändern würde, wenn die Auflösung der Krystallform beim Tetramethylbrasilin analog derjenigen des Trimethylbrasilins erfolgt wäre.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt unter der Leitung von Herrn Prof. A. Schrauf, welchem ich hiemit für die mir seinerseits zu Theil gewordene Anleitung meinen ergebensten Dank ausdrücke.
